

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



|   |           |  |
|---|-----------|--|
| <p>(51) 国際特許分類6<br/>C09D 5/14, 5/00, 7/12</p>   | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号<br/>WO99/05228</p> <p>(43) 国際公開日<br/>1999年2月4日 (04.02.99)</p> |
| <p>(21) 国際出願番号<br/>PCT/JP98/03293</p> <p>(22) 国際出願日<br/>1998年7月21日 (21.07.98)</p> <p>(30) 優先権データ<br/>特願平9/215750 1997年7月24日 (24.07.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br/>エスケー化研株式会社(SK KAKEN CO., LTD.)(JP/JP)<br/>〒567-0056 大阪府茨木市南清水町4番5号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および<br/>(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ)<br/>上村茂人(KAMIMURA, Shigeto)(JP/JP)<br/>小野博義(ONO, Hiroyoshi)(JP/JP)<br/>浅田義文(ASADA, Yoshifumi)(JP/JP)<br/>鈴木久志(SUZUKI, Hisashi)(JP/JP)<br/>〒567-0059 大阪府茨木市清水一丁目25番10号<br/>エスケー化研株式会社 研究所内 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人<br/>弁理士 鈴木崇生, 外(SUZUKI, Takao et al.)<br/>〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島7丁目2番7号 大西ビル<br/>Osaka, (JP)</p>  |           | <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, SG, US.</p> <p>添付公開書類<br/>国際調査報告書</p>                |
| <p>(54)Title: ANTIFOULING AGENT FOR WATER-BASED COATING MATERIAL, FOULING-RESISTANT WATER-BASED COATING COMPOSITION, AND METHOD OF USING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 水性塗料用低汚染化剤、低汚染型水性塗料組成物及びその使用方法</p> <p>(57) Abstract<br/>An antifouling agent which, when added to a water-based coating material, can significantly improve the fouling resistance of the coating material and the prevention of soaking thereof with fouling substances, does not influence the weatherability and water resistance of the coating material, and has excellent compatibility with the water-based coating material; and a fouling-resistant water-based coating composition containing the antifouling agent. The antifouling agent is a modified alkoxysilane condensate having at least one polyoxyalkylene group and alkoxyl groups, and each repeating unit of the polyoxyalkylene group has 1 to 4 carbon atoms while each alkoxyl group has 1 to 4 carbon atoms. Especially preferably, the polyoxyalkylene group is polyoxyethylene and the alkoxyl group is ethoxy.</p> |           |  |

# (57)要約

水性塗料に添加した場合に耐汚染性及び汚染物質の染み込み防止性を飛躍的に向上できる低汚染化剤であり、塗料の耐候性、耐水性に影響を与えず、さらに水性塗料との相溶性に優れた低汚染化剤を提供する。本発明はまた、前記低汚染化剤を添加した低汚染型水性塗料組成物にも関する。本発明は、少なくとも1個のポリオキシアルキレン基及びアルコキシル基を持つアルコキシシランの変性縮合物であって、前記ポリオキシアルキレン基の繰り返し単位の炭素数が1～4、前記アルコキシル基の炭素数が1～4である水性塗料用低汚染化剤に関するものである。特に、ポリオキシアルキレン基はポリオキシエチレン基であり、アルコキシル基はエトキシ基であることが好ましい。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

|    |              |    |           |    |                   |    |            |
|----|--------------|----|-----------|----|-------------------|----|------------|
| AL | アルバニア        | FI | フィンランド    | LK | スリ・ランカ            | SI | スロヴェニア     |
| AM | アルメニア        | FR | フランス      | LR | リベリア              | SK | スロヴァキア     |
| AT | オーストリア       | CA | ガボン       | LS | レソト               | SL | シエラ・レオネ    |
| AU | オーストラリア      | GB | 英国        | LT | リトアニア             | SN | セネガル       |
| AZ | アゼルバイジャン     | GD | グレナダ      | LU | ルクセンブルグ           | SZ | スワジランド     |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GE | グルジア      | LV | ラトヴィア             | TD | チャード       |
| BB | バルバドス        | GH | ガーナ       | MC | モナコ               | TG | トーゴ        |
| BE | ベルギー         | GM | ガンビア      | MD | モルドヴァ             | TJ | タジキスタン     |
| BF | ブルキナ・ファソ     | GN | ギニア       | MG | マダガスカル            | TM | トルクメニスタン   |
| BG | ブルガリア        | GW | ギニア・ビサウ   | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国 | TR | トルコ        |
| BJ | ベナン          | GR | ギリシャ      | ML | マリ                | TT | トリニダード・トバゴ |
| BR | ブラジル         | HR | クロアチア     | MN | モンゴル              | UA | ウクライナ      |
| BY | ベラルーシ        | HU | ハンガリー     | MR | モーリタニア            | UG | ウガンダ       |
| CA | カナダ          | ID | インドネシア    | MW | マラウイ              | US | 米国         |
| CF | 中央アフリカ       | IE | アイルランド    | MX | メキシコ              | UZ | ウズベキスタン    |
| CG | コンゴ          | IL | イスラエル     | NE | ニジェール             | VN | ヴェトナム      |
| CH | スイス          | IN | インド       | NL | オランダ              | YU | ユーゴスラビア    |
| CI | コートジボアール     | IS | アイスランド    | NO | ノルウェー             | ZW | ジンバブエ      |
| CM | カメルーン        | IT | イタリア      | NZ | ニュージーランド          |    |            |
| CN | 中国           | JP | 日本        | PL | ポーランド             |    |            |
| CU | キューバ         | KE | ケニア       | PT | ポルトガル             |    |            |
| CY | キプロス         | KG | キルギスタン    | RO | ルーマニア             |    |            |
| CZ | チェッコ         | KP | 北朝鮮       | RU | ロシア               |    |            |
| DE | ドイツ          | KR | 韓国        | SD | スーダン              |    |            |
| DK | デンマーク        | KZ | カザフスタン    | SE | スウェーデン            |    |            |
| EE | エストニア        | LC | セントルシア    | SG | シンガポール            |    |            |
| ES | スペイン         | LI | リヒテンシュタイン |    |                   |    |            |

## 明 細 書

### 水性塗料用低汚染化剤、低汚染型水性塗料組成物及びその使用方法

#### 技 術 分 野

本発明は、特に屋外において使用される金属、ガラス、磁器タイル、コンクリート、サイディングボード、押出成形板、プラスチック等の各種素材の表面仕上げに使用される水性塗料用の低汚染化剤に関するものであり、さらにはその低汚染化剤を添加した低汚染型水性塗料組成物に関するものである。本発明の水性塗料用低汚染化剤及びそれを用いた水性塗料組成物は、特に建築物、橋梁等の構造物の表面塗装に使用される塗料であって、直接基材に塗装する塗料であつてもよく、また各種の仕上げ塗料、パターン塗料、石材調塗料、模様塗料等の最終仕上げ塗料としても使用可能である。

#### 背 景 技 術

近年、建築・土木構造物に使用する塗料分野においては有機溶剤を溶媒とする溶剤型塗料から、水を溶媒とする水性塗料への転換が図られつつある。これは、塗装作業や居住者の健康被害を低減するためや、大気環境汚染を低減する目的で行われているものであり、年々水性化が進んできている。

公知の水性塗料の中には、耐候性、耐水性などに関しては溶剤型塗料と同等レベルの性能を有するものもある。しかし、特に汚染性に着目すると、低汚染型と唱われる水性塗料でさえ、溶剤型の低汚染型塗料のレベルには遠く及ばないのが現状である。

また、水性塗料による塗膜は一般的に溶剤型の塗料による塗膜に比べて、塗膜硬度が低く、汚染物質が付着した時の染み込み性が高い傾向がある。従って、一度汚染物質が付着すると、塗膜表面からその汚れを除去することは困難な場合が多い。

このような問題を解決した低汚染型塗料としては、塗料中に特定のオルガノシリケート及び／又はその縮合物を配合する技術がWO 94/06870に開示さ

れている。より具体的には、WO 94/06870に開示される技術は、特定のオルガノシリケート及び/又はその縮合物を配合し、塗膜形成後にその塗膜を酸処理することによって、塗膜表面を親水性にし、油性の汚染物質を付着しにくくし、また付着した汚染物質を降雨等の水滴とともに洗い流してしまうことを特徴とする。

しかしながら、WO 94/06870に開示された技術は、有機溶剤系の塗料に単にオルガノシリケート及び/又はその縮合物を添加するものである。これを水性塗料に適用して、水性塗料にオルガノシリケート及び/又はその縮合物を添加して得られた塗料は、水性塗料とオルガノシリケート及び/又はその縮合物との相溶性が悪く、以下に記載されるような問題を有しており、実用化にはこれらの問題を解決する必要がある。

- 1) 混合物には添加後短時間(1時間以内)に沈殿物が生じることが多い。
- 2) 顔料を含まない水性クリヤー塗料においては形成された塗膜に白濁を生じる。
- 3) 一般にグロスペイントと呼ばれる高光沢の水性塗料においては、表面光沢が極端に低下する。

これらは、前述の通り水性塗料とオルガノシリケート及び/又はその縮合物との相溶性が悪いためと考えられる。

本発明が解決しようとする課題は、以下の通りである。

- a. 水性塗料に添加した場合に耐汚染性及び汚染物質の染み込み防止性を飛躍的に向上できる低汚染化剤を提供すること。
- b. 水性塗料に添加した場合に、耐候性、耐水性に影響を与えず、光沢にも影響を与えない低汚染化剤を提供すること。
- c. 水性塗料との相溶性に優れた汚染化剤を提供すること。

また本発明は、前記低汚染化剤を添加した低汚染型水性塗料組成物を提供することを目的とする。

## 発 明 の 開 示

本発明者等は、これらの課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、各種水

性塗料に少なくとも1個のポリアルキレンオキサイド基を持つようなアルコキシシランの変性縮合物を添加することにより、良好な耐汚染性及び汚染物質の染み込み抵抗性を有し、さらには耐候性、耐水性に優れる塗膜を形成できることを見だし本発明を完成した。

本発明は以下の水性塗料用低汚染化剤及びそれを用いた水性塗料組成物に関するものである。

請求項1に記載の発明は、少なくとも1個のポリオキシアルキレン基及びアルコキシル基を持つアルコキシシランの変性縮合物であって、前記ポリオキシアルキレン基の繰り返し単位の炭素数が1～4、前記アルコキシル基の炭素数が1～4であることを特徴とする水性塗料用低汚染化剤に関するものである。

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の水性塗料用低汚染化剤であって、ポリオキシアルキレン基は繰り返し単位の炭素数2のポリオキシエチレン基であり、アルコキシル基は炭素数2のエトキシ基であることを特徴とするものである。

請求項3に記載の発明は、合成樹脂エマルジョン(A)の固形分100重量部に対して、少なくとも1個のポリオキシアルキレン基とアルコキシル基を有するアルコキシシランの変性縮合物であって、前記ポリオキシアルキレン基の繰り返し単位の炭素数が1～4、前記アルコキシル基の炭素数が1～4である水性塗料用低汚染化剤(B)をSiO<sub>2</sub>換算で1.0～40.0重量部添加することを特徴とする低汚染型水性塗料組成物に関するものである。

上述の低汚染型水性塗料組成物においては、水性塗料用低汚染化剤(B)が、ポリオキシアルキレン基は繰り返し単位の炭素数2のポリオキシエチレン基であり、アルコキシル基は炭素数2のエトキシ基であることが好ましい。

本発明の低汚染型水性塗料組成物において使用する合成樹脂エマルジョン(A)は、アクリル樹脂系エマルジョン、アクリルシリコン樹脂系エマルジョン、フッ素樹脂系エマルジョン、ウレタン樹脂系エマルジョンから選択されるものであることが好ましく、これらの合成樹脂エマルジョンは、架橋反応型エマルジョンであることが特に好適である。

請求項10に記載の発明は、合成樹脂エマルジョン(A)の固形分100重量

部に対して、少なくとも1個のポリオキシアルキレン基及びアルコキシル基を有するアルコキシシランの変性縮合物であって、前記ポリオキシアルキレン基の繰り返し単位の炭素数は1～4、前記アルコキシル基の炭素数は1～4である水性塗料用低汚染化剤(B)をSiO<sub>2</sub>換算にて1.0～40.0重量部を添加して混合し、塗装することを特徴とする低汚染型水性塗料組成物の使用方法に関するものである。

低汚染化剤は、水と反応するものであり、余り長期にわたって水を含む合成樹脂エマルションと接触させておくことは避けるべきであり、上記の構成により、流通段階では2成分以上の多成分タイプの塗料として扱い、使用時に混合することによって、本発明の低汚染型水性塗料組成物に本来の特徴を十分発揮させることができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明をその実施の形態に基づき詳細に説明する。

##### (1) 水性塗料用低汚染化剤について

本発明の水性塗料用低汚染化剤は、少なくとも1個のポリオキシアルキレン基及びアルコキシル基を有するアルコキシシランの変性縮合物であり、前記ポリオキシアルキレン基の繰り返し単位の炭素数が1～4、前記アルコキシル基の炭素数が1～4であることを特徴とするものである。

本発明の低汚染化剤の製造方法としては、結果的に、繰り返し単位の炭素数が1～4のポリオキシアルキレン基を少なくとも1個有し、炭素数が1～4のアルコキシル基を持つアルコキシシランの変性縮合物が得られる方法は特に限定なく使用可能である。低汚染化剤の具体的な製造方法としては、たとえばアルコキシシランの縮合物の1種又は2種以上の混合物を、ポリオキシアルキレン基含有化合物の1種又は2種以上でエステル交換反応させる方法、カップリング剤を用いて付加反応させる方法等が例示される。

##### i) エステル交換反応

一般式が、



(式中、 $R^1$  は炭素数 1～4 のアルキル基を示し、 $R^2$  はアルキル基、アリール基、アラルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシル基を示し、 $a$  は 0～2 の整数を示す) にて表されるアルコキシシランの縮合物 (以下「 $a$  成分」という。また、その縮合前の原料を「 $a$  成分のモノマー」という。) を、一般式



(式中、 $R^3$  は水素原子またはアルキル基、エポキシ基、アシル基を示し、 $R^4$  は水酸基、アルキル基、アルコキシル基、エポキシ基、アシル基、カルボキシル基を示し、 $n$  は 1～4 の整数、 $m$  は 1～20 の整数を示す) にて表されるポリオキシアルキレン鎖含有化合物 (以下「 $b$  成分」という。) によってエステル交換することにより、本発明の低汚染化剤が製造される。特に、エステル交換反応においては、末端に少なくとも 1 個の水酸基を有する  $b$  成分を使用する必要がある (尚、後述するカップリング剤による付加反応の場合はこの限りではない。)

具体的には、 $a$  成分のモノマーとしては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- $n$ -プロポキシシラン、テトラ- $i$ -プロポキシシラン、テトラ- $n$ -ブトキシシラン、テトラ- $i$ -ブトキシシラン、テトラ- $t$ -ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリプロポキシシラン、プロピルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリプロポキシシラン、ブチルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチルジメチルシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシランなどが挙げられる。これらの化合物は単独で、もしくは複数の種類を混合して使用することができる。

$a$  成分のアルコキシシリル基の炭素数は 1～4 であることが好ましい。炭素数が 5 を超えると  $a$  成分のモノマーと  $b$  成分とのエステル交換反応において高温での加温が必要となる。ところが  $a$  成分の熱安定性が劣るため、エステル交換反応

時に使用不可能なゲルを生じる傾向がある。

また、a成分の平均縮合度は1～20が好ましい。平均縮合度が20を超えると、取り扱いが不便になるので好ましくない。

b成分の具体例として、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリオキシエチレンープロピレングリコール、ポリオキシエチレンーテトラメチレングリコール、ポリオキシエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリオキシエチレンジグリコール酸、ポリオキシエチレングリコールビニルエーテル、ポリオキシエチレングリコールアリルエーテル、ポリオキシエチレングリコールジアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミンなどが挙げられる。これらの化合物は、1種もしくは2種以上の組み合わせから選択することができる。

b成分の平均分子量は150～2000が好ましい。平均分子量が150未満の場合は、a成分とのエステル交換反応によって得られた低汚染化剤を塗料に混合した際の安定性が劣ってくる傾向にあり、優れた光沢が得られなくなってくる。逆に、b成分の平均分子量が2000を超えると、硬化塗膜の耐水性や硬度が低下する傾向にある。

以上において、a成分のモノマーを縮合させた後にエステル交換反応を行う例を記載したが、a成分のモノマーを予めb成分でエステル交換した後に、縮合させる製造方法も使用可能である。

エステル交換反応を行う際には、エステル交換触媒（以下「c成分」という）を添加することができる。

c成分としては、以下の化合物を例示することができる。

ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫マレートなどの有機錫化合物

リン酸、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノオクチルホスフェートなどのリン酸またはリン酸エステル類

プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、グリシジルメタクリレート、γ



ーグリシドキシプロビルトリエトキシシラン、エピコート 828 などのエポキシ化合物とリン酸及び／又は酸性モノリン酸エステルとの付加物

有機チタネート化合物

有機アルミニウム化合物

有機ジルコニウム化合物

マレイン酸、アジピン酸、アゼライン酸、これらの酸無水物、パラトルエンスルホン酸などの酸性化合物

ヘキシルアミン、N，N－ジメチルドデシルアミンなどのアミン類

水酸化ナトリウムなどのアルカリ性化合物

このような c 成分は、単独であるいは 2 種類以上を併用して使用することができる。c 成分の使用量は、a 成分 100 重量部に対して、0.0001～5 重量部が好ましい。c 成分の使用量が 0.0001 重量部以下では、エステル交換反応への寄与が小さく、逆に 5 重量部以上では a 成分自体の縮合反応が早くなり低汚染化剤の安定性が低下するので好ましくない。

#### i i) カップリング剤による付加反応

本発明における低汚染化剤は、b 成分をエステル交換により a 成分に導入する製造方法以外に、一分子中に a 成分と b 成分とを結合する反応性官能基と、1 個以上のアルコキシシリル基を有するカップリング剤（以下「d 成分」という）を使用して付加反応により製造することもできる。

d 成分における反応性官能基としては、たとえば、ビニル基、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、メルカプト基などが挙げられる。また、該官能基は、アルコキシシリル基との間にウレタン結合、尿素結合、シロキサン結合、アミド結合などを介して結合されたものであってもよい。

d 成分としては、具体的には、γ－グリシドキシプロビルメチルジエトキシシラン、γ－グリシドキシプロビルメチルトリエトキシシラン、β－（3，4エポキシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、N－β（アミノエチル）γ－アミノプロビルメチルトリエトキシシラン、γ－アミノプロビルトリメトキシシラン、γ－アミノプロビルトリエトキシシラン、γ－メタクリロキシプロビルメチルジエトキシシラン、γ－メタクリロキシプロビルトリエトキシシランなどが

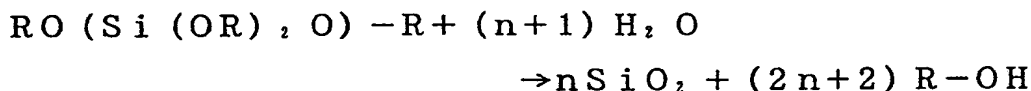
例示される。

## (2) 水性塗料用低汚染化剤の使用方法

本発明の水性塗料用低汚染化剤は、一般的な水性塗料へ添加して使用する。添加方法としては、直接的に水性塗料へ添加することも可能であるし、低汚染化剤を混合可能な溶剤、もしくは架橋剤等に混合した後に水性塗料へ添加することも可能である。添加量としては、水性塗料の合成樹脂エマルションの固形分100重量部に対して、 $\text{SiO}_2$ 換算で1.0～40.0重量部の添加が望ましい。

ここで、 $\text{SiO}_2$ 換算とは、アルコキシシランやシリケートなどの $\text{Si}-\text{O}$ 結合をもつ化合物が完全に加水分解した後に、900℃で焼成した際にシリカ( $\text{SiO}_2$ )となって残る重量分にて表したものである。

一般に、アルコキシシランやシリケートは、水と反応して加水分解反応を起こしてシラノールとなり、さらにシラノール同士やシラノールとアルコキシル基が縮合反応を起こす性質を持っている。この反応を究極まで行くと、シリカ( $\text{SiO}_2$ )となる。これらの反応は、



という反応式で表されるが、この反応式をもとに残るシリカ成分の量を換算したものである。

実際の計算は、次式により行った。

$$\text{シリカ残量比率}(\text{SiO}_2\text{換算値}) = m \times w / 100$$

$m$  : 実際のアルコキシシラン変性縮合物又はアルコキシシラン化合物の添加量

$w$  : アルコキシシラン変性縮合物又はアルコキシシラン化合物のシリカ残量比率(wt%)

本発明の低汚染化剤を、塗料の合成樹脂エマルションの固形分100重量部に対して、1.0重量部未満加えても、低汚染化の効果が得られない。更に、40.0重量部以上加えると、塗料との相溶性が低下してしまう傾向にあり、光沢の低下が起こるので好ましくない。

本発明の低汚染化剤は、単独で用いてもかまわないが、先にa成分として示したようなアルコキシシラン化合物を本発明の効果を阻害しない範囲で添加するこ

ともできる。

(3) 添加する水性塗料について

本発明の水性塗料用低汚染化剤を添加する水性塗料としては、合成樹脂エマルジョンを結合材とし、その他塗料用の各種添加剤を含有するものである。

合成樹脂エマルジョンとしては、たとえば、アクリル樹脂系エマルジョン、アクリルシリコン樹脂系エマルジョン、フッ素樹脂系エマルジョン、ウレタン樹脂系エマルジョンなどが挙げられる。

〔アクリル樹脂系エマルジョン〕

アクリル樹脂系エマルジョンとしては、アクリル系単量体、およびアクリル系単量体と共重合可能な他の単量体とをラジカル共重合により得られるものが使用できる。

アクリル系単量体は、特に限定されないが、以下の単量体を例示することができる。

メチル（メタ）アクリレート（メチルアクリレート又はメチルメタアクリレートのいずれかであることを示す。以下において同じ。）、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレートなどのアルキル基含有（メタ）アクリル系単量体

2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどの水酸基含有（メタ）アクリル系単量体

（メタ）アクリル酸などのエチレン性不飽和カルボン酸

ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレートなどのアミノ基含有（メタ）アクリル系単量体

（メタ）アクリルアミド、エチル（メタ）アクリルアミドなどのアミド含有（メタ）アクリル系単量体

アクリロニトリルなどのニトリル基含有（メタ）アクリル系単量体

グリシジル（メタ）アクリレートなどのエポキシ基含有（メタ）アクリル系単量体

これらのアクリル系単量体と共重合可能な他の単量体としては、スチレン、メ

チルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族炭化水素系ビニル単量体、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、シトラコン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸などのスルホン酸含有ビニル単量体、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水物、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロブレンなどの塩素含有単量体、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテルなどの水酸基含有アルキルビニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、プロピレングリコールモノアリルエーテルジエチレングリコールモノアリルエーテルなどのアルキレングリコールモノアリルエーテル類、エチレン、プロピレン、イソブチレンなどの $\alpha$ -オレフィン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ヒバリン酸ビニルなどのビニルエステル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのビニルエーテル、エチルアリルエーテル、ブチルアリルエーテルなどのアリルエーテル等を例示できる。

合成樹脂エマルジョン（A）として、アクリル樹脂系エマルジョンを用いた場合は、耐久性、光沢の高さ、コスト面、樹脂設計の自由度の高さなどが有利である。

#### 〔アクリルシリコン樹脂系エマルジョン〕

アクリルシリコン樹脂系エマルジョンとしては、珪素含有アクリル系単量体、および珪素含有アクリル系単量体と共重合可能な他の単量体とをラジカル共重合により得られるものが使用できる。

珪素含有アクリル系単量体としては、特に限定されないが、たとえば、 $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシランなどの加水分解性シリル基含有ビニル系単量体等を例示できる。

珪素含有アクリル系単量体と共重合可能な他の単量体としては、たとえば、前述のアクリル樹脂系エマルジョンで使用されるアクリル系単量体やアクリル系単量体と共重合可能な他の単量体等を、特に限定されず使用できる。

合成樹脂エマルジョン（A）として、アクリルシリコン樹脂系エマルジョンを用いた場合は、耐候性、耐黄変性、耐久性、耐薬品性、耐汚染性などが有利である。

#### 〔フッ素樹脂系エマルジョン〕

フッ素樹脂系エマルジョンとしては、フッ素含有単量体、およびフッ素含有単量体と共重合可能な他の単量体とをラジカル共重合により得られるものが使用できる。

フッ素含有単量体としては、たとえば、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ペンタフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンなどのフルオロオレフィン；トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレートなどのフッ素含有（メタ）アクリレート等が例示される。

フッ素含有単量体と共重合可能な他の単量体としては、たとえば、前述のアクリル樹脂系エマルジョンで使用されるアクリル系単量体やアクリル系単量体と共重合可能な他の単量体等を、特に限定されず使用できる。

合成樹脂エマルジョン（A）として、フッ素樹脂系エマルジョンを用いた場合は、耐候性、耐黄変性、耐久性、耐薬品性、耐汚染性などが有利である。

#### 〔ウレタン樹脂系エマルジョン〕

ウレタン樹脂系エマルジョンとは、塗膜形成後の塗膜中にウレタン結合を持つようになるエマルジョンを総称する。即ち、塗膜形成前からウレタン結合を有するものでもよいし、塗膜形成後の反応によりウレタン架橋を形成するものでもよい。エマルジョンの形態としては、1液型でもよいし2液型であってもよい。

1液型としては、ウレタン結合を有する重合性単量体を他の共重合可能な単量体と共重合する方法、ウレタン結合を有する水性樹脂の存在下に重合性不飽和単量体を重合する方法、反応基を有する水性ウレタン樹脂と、該反応基と反応することのできる基を含むエマルジョンとを混合する方法等が挙げられる。

2液型としては、水分散性イソシアネートと水酸基含有エマルジョンとの組み合わせ等が挙げられる。

合成樹脂エマルジョン（A）として、ウレタン樹脂系エマルジョンを用いた場

合は、耐久性、耐溶剤性、耐薬品性、耐汚染性などが有利である。

〔架橋反応型エマルション〕

合成樹脂エマルションの中で、前記の水酸基とイソシアネート化合物による架橋反応以外に、カルボニル基とヒドラジド基、カルボン酸と金属イオン、エポキシ基とアミン、エポキシ基とカルボキシ基、カルボン酸とアジリジン、カルボン酸とカルボジイミド、カルボン酸とオキサゾリン、アセトアセテートとケチミンなどを利用した架橋反応を形成するエマルションを使用することも可能である。架橋反応型エマルションは、1液タイプであっても、2成分以上の多成分タイプであってもよい。

合成樹脂エマルション（A）として、架橋反応型エマルションを用いた場合は、耐久性、耐溶剤性、耐薬品性、耐汚染性などが有利である。

合成樹脂エマルション（A）の製造方法はとくに限定されないが、たとえば乳化重合法として、バッチ重合、モノマー滴下重合、乳化モノマー滴下重合などの方法により製造することができる。

重合に用いる乳化剤は一般に使用されるものであれば特に限定はされず、アニオン性、カチオン性、ノニオン性、両性、ノニオンーカチオン性、ノニオンーアニオン性のものを単独あるいは併用して使用することができる。また、耐水性の向上を目的として反応性基をもった乳化剤も使用することができる。

重合開始剤としては、合成エマルションの製造において使用される公知のラジカル開始剤を限定なく使用することができ、過硫酸アンモニウム塩などの過硫酸塩、過酸化水素と亜硫酸水素ナトリウムなどとの組み合わせからなるレドックス開始剤、さらに第一鉄塩、硝酸銀などの無機系開始剤を混合させた系、または、ジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシドなどの二塩基酸過酸化物、アゾビスブチロニトリルなどの有機系開始剤などが挙げられる。

重合開始剤の使用量は、単量体100重量部に対して0.01～5重量部程度が使用できる。その他、乳化物のpH調整のため炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、チオ硫酸ナトリウムなどの無機塩およびトリエチルアミン、トリエタノールアミンなどの有機塩基類を添加することができる。

本発明の低汚染化剤を添加する水性塗料には、硬化触媒を添加するのが好まし

い。硬化触媒の添加量は、水性塗料 100 重量部に対して、硬化触媒 0.1～10 重量部が好適である。添加量が 0.1 重量部以下では、反応速度が遅くなるので、結果として硬化塗膜の低汚染性の効果が低下する傾向にある。また、10 重量部以上では塗膜の外観と耐久性が低下する傾向にある。

このような硬化触媒としては、たとえば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫マレートなどの有機錫化合物；リン酸、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノオクチルホスフェートなどのリン酸またはリン酸エステル類；プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、グリシジルメタクリレート、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、エピコート 828 などのエポキシ化合物とリン酸および／または酸性モノリン酸エステルとの付加物；有機チタネート化合物；有機アルミニウム化合物；有機ジルコニウム化合物；マレイン酸、アジピン酸、アゼライン酸、これらの酸無水物、パラトルエンスルホン酸などの酸性化合物；ヘキシルアミン、N,N-ジメチルドデシルアミンなどのアミン類；水酸化ナトリウムなどのアルカリ性化合物などが例示できる。これらの硬化触媒は、単独あるいは 2 種類以上併用して使用することができる。

これらの硬化触媒は、界面活性剤を用いて乳化分散後添加することもできる。使用する界面活性剤は特に限定されないが、ノニオン性、アニオン性、ノニオン-アニオン性のものが好適に使用できる。

本発明の低汚染化剤を添加する水性塗料には、必要に応じて通常塗料に用いられる造膜助剤、無機系着色顔料、有機系着色顔料、体質顔料などが配合可能である。また、本発明に影響しない程度の可塑剤、防腐剤、防黴剤、消泡剤、レベリング剤、顔料分散剤、沈降防止剤、たれ防止剤、艶消し剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などの添加剤を単独あるいは併用して配合することができる。

#### (4) 水性塗料組成物の使用について

本発明の低汚染化剤を添加した水性塗料組成物は、金属、ガラス、磁器タイル、コンクリート、サイディングボード、押出成形板、プラスチック等の各種素材の表面仕上げに使用することができ、主に建築物、土木構築物等の躯体の保護に使用するものである。この際、本発明の低汚染化剤を添加した水性塗料組成物は

、最終の仕上面に施されているものであり、基材に直接塗装することもできるし、何らかの表面処理（下地処理等）を施した上に塗装することも可能であるが、特に限定されるものではない。塗装方法としては、ハケ塗り、スプレー塗装、ローラー塗装、ロールコーター、フローコーター等種々の方法により塗装することができる。さらには、建材表面に工場等においてプレコートすることも可能である。

以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴をより明確にする。

#### （１）低汚染化剤の製造

##### （合成例１）アルコキシシラン変性縮合物E合成例

テトラエトキシシランの縮合物である平均分子量750のエチルシリケート縮合物P（平均分子量750、シリカ残量比率40重量%）100.0重量部と平均分子量200のポリオキシエチレングリコール（PEG）#200（和光純薬株式会社製）106.7重量部を混合し、さらに触媒としてジブチル錫ジラウレート0.02重量部を添加後、75℃で8時間脱エタノール反応を行い、アルコキシシラン変性縮合物Eを合成した。

このアルコキシシラン変性縮合物Eの900℃にて焼成して得られたシリカ残量比率は20.9wt%であった。

##### （合成例２）アルコキシシラン変性縮合物F合成例

エチルシリケート縮合物Pを100重量部、平均分子量400のポリオキシエチレングリコールモノセチルエーテル（東京化成株式会社製）81.7重量部を混合し、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.02重量部を添加して、合成例1と同様にしてアルコキシシラン変性縮合物Fを合成した。

このアルコキシシラン変性縮合物Fのシリカ残量比率は22.2重量%であった。

##### （合成例３）アルコキシシラン変性縮合物G合成例

平均分子量900のエチルシリケート縮合物Q（平均分子量900、シリカ残量比率45重量%）100重量部と、平均分子量1000のポリオキシエチレングリコールモノセチルエーテル（花王株式会社製）385.4重量部を混合し、更に触媒としてジブチル錫ジラウレート0.02重量部を添加して、合成例1と同様にしてア



ルコキシシラン変性縮合物Gを合成した。

このアルコキシシラン変性縮合物Gのシリカ残量比率は11.7重量%であった。

以上の結果を表1にまとめて示した。

## (2) 低汚染化剤の合成樹脂エマルジョンへの添加

### (i) 塗料の調製

#### (実施例1～5)

表2に示すような原料を使用して塗料を調製した。塗料の配合は、表3に示した。

即ち、実施例1では、具体的にはフルオロオレフィン-ビニルエーテル共重合体エマルジョン200重量部、アルコキシシラン変性縮合物Eを13.9重量部( $\text{SiO}_2$ 換算にて樹脂固形分に対して約5.0重量部となるように配合)、造膜助剤として2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート(商品名:テキサノール)17.8重量部を添加し、十分に攪拌した後、ジブチル錫ジラウレート1.0重量部を添加して更に攪拌を行いクリアー塗料が作製された。

実施例2～5についても、実施例1と同様な手順でクリアー塗料が作成された。

。

#### (比較例1～3)

比較例1～3の塗料の配合は表4に示されている。比較例1～3のクリアー塗料は実施例1と同じ方法により作製された。

#### (実施例6～10)

表2に示すような原料を使用して、表3の配合に従い塗料を作製し下記のような評価を行った。即ち、実施例6においては、フルオロオレフィン-ビニルエーテル共重合体エマルジョン200重量部、酸化チタン(ルチル型)75重量部、アルコキシシラン変性縮合物Aを13.9重量部( $\text{SiO}_2$ 換算にて樹脂固形分に対して約5.0重量部となるように配合)、テキサノールを17.8重量部混合し、十分に攪拌した後、ジブチル錫ジラウレート1.0重量部を添加し十分に攪拌して、塗料組成物が作製され、以下の評価に供された。

実施例7～10についても、実施例6と同様に作製された。

(比較例4～6)

比較例4～6の塗料の配合は表4に示されている。比較例4～6の塗料は実施例6と同じ方法により作製された。

(ii) 評価とその結果

上記の記載にしたがって作製された塗料は、実施例1～5、比較例1～3についてはクリアー塗料の状態での相溶性の評価を行った。実施例6～10、比較例4～6の塗料は、白色塗料であり、塗膜の光沢、塗料の安定性、雨筋汚染性、汚れの染み込み抵抗性の評価を行った。

#### 1. 相溶性評価

実施例1～5、比較例1～3の塗料はクリアー塗料であり、このクリアー塗料は、150×120×3mmの透明なガラス板に乾燥膜厚が40 $\mu$ mとなるようにスプレー塗装され、気温20℃、湿度65%（以下、「標準状態」という）で24時間乾燥養生された後、フィルムの透明性が目視にて評価された。

評価は、以下のように表示し、結果は、表5に示した。

○：完全に透明な状態

×：白濁して不透明な状態

<結果>

表5の結果から、実施例1～5については、いずれも透明な塗膜が得られ、アルコキシシラン変性縮合物Eと樹脂の相溶性が優れていることが明らかとなった。

一方、比較例については、ポリオキシアルキレン化合物による変性を行っていない市販のアルコキシシランを配合したクリアー塗料については、樹脂との不相溶に起因する塗膜の白濁の発生が認められた。

#### 2. 60度鏡面光沢度測定

実施例6～10、比較例4～6の塗料組成物を150×120×3mmの透明なガラス板にWE T膜厚が125 $\mu$ mとなるようにアブリケーターにてアブライした。標準状態で7日間乾燥養生した後、JIS K5400(1990) 7.6 鏡面光沢度に準じ、60度の角度での光沢値を測定した。また、比較用ブランクとして実施例6

の配合からアルコキシシラン変性縮合物Eを除いた配合にて塗料組成物を作成し、同様の試験を行った。結果は表6に示した。

### 3. 塗料安定性

実施例6～10、比較例4～6について、作製した塗料組成物を100g秤量し、標準状態で1時間放置後の沈降物の有無を確認した。評価は以下のように表示し、結果を表6に示した。

○：沈降物なし

×：沈降物あり

### 4. 雨筋汚染性評価

実施例6～10、比較例4～6の塗料組成物を300×150×3.0mmのアルミニウム板を上方から3分の1の長さのところで、内角度が135度になるように折り曲げたもの（以下、「曝露用板」という）に、SK#1000プライマー（エポキシ樹脂系プライマー；エスケー化研株式会社製）を、乾燥膜厚が約30μmとなるようにスプレー塗装し、標準状態で8時間乾燥させた。（曝露用板は凸面を表面とする）

次に、作製した塗料組成物を、前述のプライマーを塗装した曝露用板に乾燥膜厚が約40μmとなるようにスプレー塗装し、標準状態で7日間乾燥し試験体とした。

作製した試験体を、大阪府茨木市において、南面に向けて面積が広い面を垂直にし、さらに面積の狭い面が上部になるように設置して、屋外暴露を実施し、6ヶ月後の雨筋汚れの有無を目視にて評価した。

評価は以下のように表示し、結果を表6に示した。

○：垂直面に雨筋汚染なし

×：垂直面に雨筋汚染が見られる

### 5. 汚れの染み込み抵抗性

実施例6～10、比較例4～6の塗料組成物を150×75×0.8mmのアルミ板に、SK#1000プライマーを乾燥膜厚30μmとなるようにスプレー塗装し、標準状態で8時間乾燥を行った。

次に、作製した塗料組成物を乾燥膜厚が40μmとなるようにスプレー塗装し

試験体を作製した。作製した試験体を、標準状態で7日間乾燥養生した後、JIS K5400(1990) 8.10耐汚染性試験に準じ、塗膜面に15重量%カーボンブラック水分散ペースト液を、直径20mm、高さ5mmとなるように滴下し、50℃の恒温室中に2時間放置した。その後流水中にて洗浄し、塗膜表面の汚染の程度を目視により評価した。

評価は以下の通り。なお、結果は表6に示す。

○：痕跡なし

×：痕跡有り

#### <結果>

表6に記載の通り、実施例6～10の塗料組成物については高い光沢値が得られ、また塗料放置による沈降物の発生も認められず、安定性も良好であった。また、雨筋汚染性試験と汚れの染み込み抵抗性試験から、汚染物質の付着あるいは塗膜内への染み込みもまったく認められず、優れた耐汚染性を有している。

これに対して、市販のアルコキシシランを使用した比較例5では、著しく光沢値が低下しており、さらに塗料放置後、下部に沈降物が生じていた。樹脂とアルコキシシランの相溶性が悪く、分離による結果であることが分かる。比較例4は通常の水系フッ素樹脂塗料の配合、比較例6はウレタン樹脂塗料の配合であるが、雨筋汚染が発生し、汚れの染み込みも著しく生じていた。

以上の結果から、通常のアルコキシシランは水中では安定性が悪く、合成樹脂エマルションとの相溶性も劣るため、クリアー塗膜での白濁、光沢の低下が生じることがわかった。一方、本発明の低汚染化剤は、樹脂との相溶性が良好となり、高い光沢値が得られる。さらに、水中での分散性が向上するため表面への配向性に優れ、親水性の塗膜表面が形成され、優れた非汚染性を有することがわかった。

表 1

|                             | 合成例<br>縮合物<br>E | 合成例<br>縮合物<br>F | 合成例<br>縮合物<br>G |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| エチルシリケート縮合物P                | 100             | 100             |                 |
| エチルシリケート縮合物Q                |                 |                 | 100             |
| ポリオキシエチレン<br>グリコール#200      | 106.7           |                 |                 |
| ポリオキシエチレングリコール<br>モノセチルエーテル |                 | 81.7            |                 |
| ポリオキシエチレン<br>ラウリルエーテル       |                 |                 | 385.4           |
| シリカ残量比率 (wt %)              | 20.9            | 22.2            | 11.7            |

エチルシリケート縮合物P：平均分子量750、シリカ残量比率40wt %  
 エチルシリケート縮合物Q：平均分子量900、シリカ残量比率45wt %  
 縮合物：アルコキシシラン変性縮合物

表 2

| 使用材料                  | 樹脂固形分<br>(wt %)   | 最低焼成温度<br>(°C) | 主なモノマー組成   |
|-----------------------|---|----------------|--|
| フッ素樹脂エマルジョン           | 50  | 30             | モノクロトリフルオロエチレン<br>エチルビニルエーテル<br>ヒドロキシブチルビニルエーテル                            |
| アクリルシリコン樹脂<br>エマルジョン  | 50  | 30             | メチルメタクリレート<br>ブチルメタクリレート、ブチルアクリレート<br>γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン               |
| 架橋反応型アクリル樹脂<br>エマルジョン | 50  | 10             | メチルメタクリレート<br>2-エチルヘキシルアクリレート<br>ブチルアクリレート、スチレン<br>ビニルエチルケトン、(マレイン酸ジヒドライド) |
| アクリル樹脂<br>エマルジョン1     | 50  | 30             | メチルメタクリレート<br>2-エチルヘキシルアクリレート<br>スチレン                                      |
| アクリル樹脂<br>エマルジョン2     | 50  | 20             | メチルメタクリレート<br>ブチルアクリレート<br>2-ヒドロキシエチルメタクリレート                               |
| 水分散インシアネート<br>化合物     | アクアネート200 (日本ポリウレタン工業株式会社製)<br>NCO含有率: 11~13wt %, 固形分: 100% |                |  |
| 着色顔料                  | ルチル型酸化チタン   |                |  |
| 増粘助剤                  | デキサノール  |                |  |
| 硬化触媒                  | ジブチル錫ジラウレート   |                |  |

注) ( ) は、重合体製造後に添加

表 3

| 使用原料              | 実 施 例          |                 |                |                |                |                |                 |                |                |                |
|-------------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
|                   | 1              | 2               | 3              | 4              | 5              | 6              | 7               | 8              | 9              | 10             |
| フッ素樹脂エマルジョン       | 200.0<br>(100) |                 |                |                |                | 200.0<br>(100) |                 |                |                |                |
| アクリルシリコン樹脂エマルジョン  |                | 200.0<br>(100)  |                |                |                |                | 200.0<br>(100)  |                |                |                |
| 架橋反応型アクリル樹脂エマルジョン |                |                 | 200.0<br>(100) |                |                |                |                 | 200.0<br>(100) |                |                |
| アクリル樹脂エマルジョン 1    |                |                 |                | 200.0<br>(100) |                |                |                 |                | 200.0<br>(100) |                |
| アクリル樹脂エマルジョン 2    |                |                 |                |                | 200.0<br>(100) |                |                 |                |                | 200.0<br>(100) |
| 水分散イソシアネート化合物     |                |                 |                |                | 18.8<br>(1.0)  |                |                 |                |                | 18.8<br>(1.0)  |
| 着色顔料              |                |                 |                |                |                | 67.0           | 67.0            | 67.0           | 67.0           | 67.0           |
| 増粘剤               | 17.8           | 18.3            | 4.2            | 16.2           | 15.1           | 17.8           | 18.3            | 4.2            | 16.2           | 15.1           |
| アルコキシシラン変成縮合物E    | 23.9<br>(5.0)  | 191.4<br>(40.0) |                |                |                | 23.9<br>(5.0)  | 191.4<br>(40.0) |                |                |                |
| アルコキシシラン変成縮合物F    |                |                 |                | 45.0<br>(10.0) | 90.0<br>(20.0) |                |                 |                | 45.0<br>(10.0) | 90.0<br>(20.0) |
| アルコキシシラン変成縮合物G    |                |                 | 42.7<br>(30.0) |                |                |                |                 | 42.7<br>(30.0) |                |                |
| 硬化触媒              | 1.0            | 4.0             | 3.0            | 1.0            | 2.0            | 1.0            | 4.0             | 3.0            | 1.0            | 2.0            |

注) ( ) 内の数値は樹脂エマルジョンについては固形分換算値を、アルコキシシラン変成縮合物についてはSiO<sub>2</sub>換算値を示

表 4

| 使用原料              | 比 較 例          |                |                |                |                |                |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                   | 1              | 2              | 3              | 4              | 5              | 6              |
| フッ素樹脂エマルジョン       | 200.0<br>(100) |                |                | 200.0<br>(100) |                |                |
| アクリリシリコン樹脂エマルジョン  |                | 200.0<br>(100) |                |                |                |                |
| 架橋反応型アクリル樹脂エマルジョン |                |                |                |                |                |                |
| アクリル樹脂エマルジョン 1    |                |                | 200.0<br>(100) |                | 200.0<br>(100) |                |
| アクリル樹脂エマルジョン 2    |                |                |                |                |                | 200.0<br>(100) |
| 水分散イソシアネート化合物     |                |                |                |                |                | 18.8<br>(1.0)  |
| 着色顔料              |                |                |                | 67.0           | 67.0           | 67.0           |
| 増粘助剤              | 17.8           | 18.3           | 16.2           | 17.8           | 18.3           | 15.1           |
| エチルシリケート縮合物 P     | 12.5<br>(5.0)  |                | 25.0<br>(10.0) |                | 25.0<br>(10.0) |                |
| 硬化触媒              | 1.0            |                | 1.0            |                | 1.0            |                |

注) ( ) 内の数値は樹脂エマルジョンについては固形分換算値を、  
アルコキシラン変成縮合物についてはSiO<sub>2</sub>換算値を示す。



表 5

|         | 実 施 例 |   |   |   |   | 比 較 例 |   |   |
|---------|-------|---|---|---|---|-------|---|---|
|         | 1     | 2 | 3 | 4 | 5 | 1     | 2 | 3 |
| 相溶性評価結果 | ○     | ○ | ○ | ○ | ○ | ×     | × | △ |

表 6

|                 | 実 施 例 |     |     |     |     |     | 比 較 例 |     |     |
|-----------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|
|                 | 6     | 7   | 8   | 9   | 1   | 0   | 4     | 5   | 6   |
| 光沢度             | 8 0   | 8 6 | 8 5 | 8 7 | 8 6 | 8 6 | 8 0   | 8 6 | 8 6 |
| ブラック (低汚染化剤無添加) | 8 0   | 8 6 | 8 4 | 8 8 | 8 7 | 8 7 | —     | 3 6 | —   |
| 低汚染化剤添加         | ○     | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○     | ×   | ○   |
| 塗料安定性           | ○     | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ×     | ○   | ×   |
| 雨筋汚染性 (6カ月後)    | ○     | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ×     | ○   | ×   |
| 汚れの染み込み抵抗性      | ○     | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ×     | ○~× | ×   |

## 請 求 の 範 囲

1. 少なくとも1個のポリオキシアルキレン基及びアルコキシル基を有するアルコキシシランの変性縮合物であり、前記ポリオキシアルキレン基の繰り返し単位の炭素数が1～4、前記アルコキシル基の炭素数が1～4であることを特徴とする水性塗料用低汚染化剤。
2. 前記ポリオキシアルキレン基の繰り返し単位の炭素数が2のポリオキシエチレン基であり、前記アルコキシル基の炭素数が2のエトキシ基であることを特徴とする請求項1に記載の水性塗料用低汚染化剤。
3. 合成樹脂エマルション(A)の固形分100重量部に対して、少なくとも1個のポリオキシアルキレン基及びアルコキシル基を有するアルコキシシランの変性縮合物であって、前記ポリオキシアルキレン基の繰り返し単位の炭素数は1～4、前記アルコキシル基の炭素数は1～4である水性塗料用低汚染化剤(B)が $\text{SiO}_2$ 換算にて1.0～40.0重量部添加されたものであることを特徴とする低汚染型水性塗料組成物。
4. 前記水性塗料用低汚染化剤(B)は、前記ポリオキシアルキレン基の繰り返し単位の炭素数が2のポリオキシエチレン基であり、前記アルコキシル基の炭素数が2のエトキシ基であることを特徴とする請求項3に記載の低汚染型水性塗料組成物。
5. 合成樹脂エマルション(A)が、アクリル樹脂系エマルションであることを特徴とする請求項3または請求項4に記載の低汚染型水性塗料組成物。
6. 合成樹脂エマルション(A)が、アクリルシリコン樹脂系エマルションであることを特徴とする請求項3または請求項4に記載の低汚染型水性塗料組成物。
7. 合成樹脂エマルション(A)が、フッ素樹脂系エマルションであることを特徴とする請求項3または請求項4に記載の低汚染型水性塗料組成物。
8. 合成樹脂エマルション(A)が、ウレタン樹脂系エマルションであることを特徴とする請求項3または請求項4に記載の低汚染型水性塗料組成物。
9. 合成樹脂エマルション(A)が、架橋反応型エマルションであることを特徴とする請求項5～8のいずれかに記載の低汚染型水性塗料組成物。

10. 合成樹脂エマルション (A) の固形分 100 重量部に対して、少なくとも 1 個のポリオキシアルキレン基及びアルコキシル基を有するアルコキシシランの変性縮合物であって、前記ポリオキシアルキレン基の繰返し単位の炭素数は 1～4、前記アルコキシル基の炭素数は 1～4 である水性塗料用低汚染化剤 (B) を  $\text{SiO}_2$  換算にて 1.0～40.0 重量部を添加して混合し、塗装することを特徴とする低汚染型水性塗料組成物の使用方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03293

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C09D5/14, 5/00, 7/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C09D5/14, 5/00, 7/12, 183/02, 133/00-133/16, 127/12-127/20, 175/00-175/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                               | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| P, X      | JP, 10-168382, A (SK Kaken Co., Ltd.),<br>23 June, 1998 (23. 06. 98),<br>Claims ; Examples<br>& WO, 98/22547, A1 | 1-10                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date  | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family  |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  |  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

Date of the actual completion of the international search  
22 September, 1998 (22. 09. 98)

Date of mailing of the international search report  
6 October, 1998 (06. 10. 98)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/03293

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>9</sup> C09D 5/14, 5/00, 7/12

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>9</sup> C09D 5/14, 5/00, 7/12, 183/02, 133/00-133/16,  
127/12-127/20, 175/00-175/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| P, X            | JP, 10-168382, A (エスケー化研株式会社),<br>23. 6月, 1998 (23. 06. 98),<br>特許請求の範囲, 実施例<br>& WO, 98/22547, A1 | 1-10             |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 09. 98

国際調査報告の発送日

06.10.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中 田 とし子

印

4 J

8017

電話番号 03-3581-1101 内線 3458